

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Published Unexamined Patent Application (A)
(11) 【公開番号】 特開平 10-310637	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Laid-Open Patent HEI{SEI} 10-310637
(43) 【公開日】 平成 10 年 (1998) 11 月 24 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 10 year (1998) November 24 day
(54) 【発明の名称】 スクラップ利用ポリエステル製造法	(54) [Title of Invention] PRODUCTION METHOD OF SCRAP UTILIZATION POLYESTER
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
C08G 63/78 ZAB	C08G 63/78 ZAB
B65D 1/09	B65D 1/09
C08G 63/183	C08G 63/183
63/86	63/86
C08J 11/10 CFD	C08J 11/10 CFD
D01F 6/62 301	D01F 6/62 301
【FI】	[FI]
C08G 63/78 ZAB	C08G 63/78 ZAB
63/183	63/183
63/86	63/86
C08J 11/10 CFD	C08J 11/10 CFD
D01F 6/62 301 Z	D01F 6/62 301 Z
B65D 1/00 A	B65D 1/00 A
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 3	[Number of Claims] 3
【出願形態】 FD	[Form of Application] FD
【全頁数】 5	[Number of Pages in Document] 5
(21) 【出願番号】 特願平 9-137615	(21) [Application Number] Patent application Hei 9-137615
(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 5 月 12 日	(22) [Application Date] Heisei 9 year (1997) May 12 day

(71) 【出願人】

【識別番号】 000228073

【氏名又は名称】 日本エステル株式会社

【住所又は居所】 愛知県岡崎市日名北町4番地1

(72) 【発明者】

【氏名】 村井 益夫

【住所又は居所】 愛知県豊田市歌部東町川田41-34

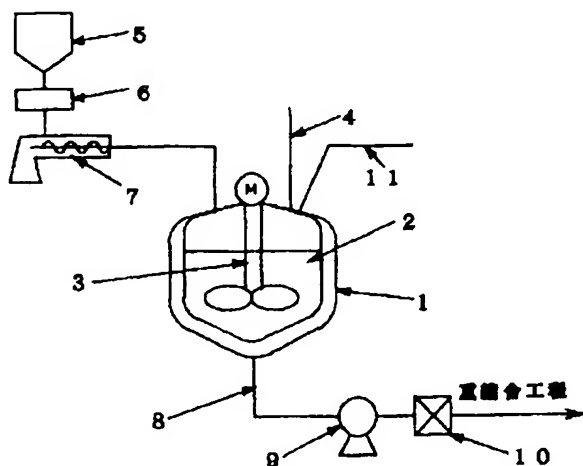
(72) 【発明者】

【氏名】 内田 登志夫

(57) 【要約】

【課題】 テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応させる際にスクラップを添加する方法において、用途に応じた品質のポリエステルを、生産性良く製造する。

【解決手段】 テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応させる際にスクラップポリエステルを添加し、解重合反応とエステル化反応とを行った後、重縮合反応を行ってポリエステルを製造する方法において、スクラップポリエステルが含有する触媒化合物の種類又はリン化合物の濃度に応じて、重縮合触媒の種類を変えて重縮合反応を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸とエチレングリコールとをエス

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000228073

[Name] NIPPON ESTER CO., LTD.

[Address] Aichi Prefecture Okazaki City Hinakita-machi 4-1

(72) [Inventor]

[Name] Murai Masao

[Address] Aichi Prefecture Toyota City Unube Higashimachi Kawada 41-34

(72) [Inventor]

[Name] Uchida Toshio

(57) [Abstract]

[Problem] Polyester of quality which responds to application in method which adds scrap to occasion where esterification reaction it does terephthalic acid and the ethyleneglycol, is produced, productivity well.

[Means of Solution] Terephthalic acid and ethyleneglycol which scrap polyester contains in method which produces polyester, esterification reaction it adds scrap polyester to occasion where it does, after doing with depolymerization reaction and esterification reaction, doing condensation polymerization, changing types of condensation catalyst compound types or according to phosphorus compound concentration, it does condensation polymerization.

[Claim(s)]

[Claim 1] Terephthalic acid and ethyleneglycol which scrap p

テル化反応させる際にスクラップポリエステルを添加し、解重合反応とエステル化反応を行った後、重縮合反応を行ってポリエステルを製造する方法において、スクラップポリエステルが含有する触媒化合物の種類又はリン化合物の濃度に応じて、重縮合触媒の種類を変えて重縮合反応を行うことを特徴とするスクラップ利用ポリエステルの製造法。

【請求項2】 請求項1の方法において、ゲルマニウム以外の金属の化合物の含有量が金属原子として 10ppm以下のスクラップポリエステルを使用し、重縮合触媒としてゲルマニウム化合物を使用して重縮合反応を行うボトル用ポリエステルの製造法。

【請求項3】 請求項1の方法において、リン化合物の含有量がリン原子として 20ppm以下のスクラップポリエステルを使用し、重縮合触媒として三酸化アンチモンを使用して重縮合反応を行う繊維又は工業フィルム用ポリエステルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、原料の一部としてスクラップポリエステルを利用したポリエステルの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレート（PET）は、機械的特性及び化学的特性に優れており、衣料用や産業用の繊維のほか、包装用、磁気テープ用、写真用、コンデンサー用等のフィルム、ボトル等の成形物として広く用いられている。

【0003】 近年、資源の有効活用や地球環境保護の観点から、リサイクルが注目されており、PETにおいてもその製造工程や成形工程で発生する屑、使用済み製品等のスクラップポリエステル（以下、単にスクラップという。）のリサイクルが重要な課題となっている。

【0004】 リサイクルの方法としては、スクラップをポリマーのまま製品に加工するための原料として再使用するマテリアルリサイクル法と、解重合して原料に戻して再度重合してポリエステルとするケミカルリサイクル法とがある。

【0005】 マテリアルリサイクルにおいては、スクラップは熱劣化の進んだ、色調や物性の低下したものが多く、熱劣

olyester contains in method which produces polyester, esterification reaction it adds scrap polyester to occasion where it does, after doing with depolymerization reaction and esterification reaction, doing condensation polymerization, changing types of condensation catalyst catalyst compound types or according to phosphorus compound concentration, it designates that it does condensation polymerization as feature, production method of the scrap utilization polyester.

[Claim 2] In method of Claim 1, content of compound of metal other than germanium you use scrap polyester of 10 ppm or less as metal atom, using the germanium compound as condensation catalyst, you do condensation polymerization, production method of polyester for the bottle.

[Claim 3] Method of Claim 1 in, content of phosphorus compound you use scrap polyester of the 20 ppm or less as phosphorus atom, using antimony trioxide as condensation catalyst, you do condensation polymerization, the fiber or production method of polyester for industry film.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention is something regarding production method of polyester which utilizes the scrap polyester as portion of starting material.

[0002]

[Prior Art] Polyethylene terephthalate (PET) is superior in mechanical property, and chemical characteristic is used widely other than fiber for clothing and industry, packing, for magnetic tape, the photograph and or other film for condenser, as bottle or other molded article.

[0003] Recently, from effective activity of resource and viewpoint of earth's environmental protection, the recycle is observed, has become problem where recycle of production step and waste and after use product or other scrap polyester (Below, you call scrap simply.) which occur with molding step is important regarding PET.

[0004] As method of recycle, material recycling method which does reuse with while it is a polymer scrap as starting material in order fabrication to do in the product, and depolymerization doing, resetting to starting material, doing polymerization for the second time, there is with a chemical recycling method which it makes polyester.

[0005] Regarding material recycle, scrap advanced thermal degradation, those where the color and property decrease are many,

化の進んだスクラップからの製品は、特殊な用途にしか使用できないという問題がある。スクラップをバージンポリマーで希釈して利用する方法もあるが、正常なポリマーの価値を低下させることになる。

【0006】一方、ケミカルリサイクルにおいては、上記のような問題はないが、スクラップの解重合及び回収した原料の精製のため、コストアップになるという問題があった。

【0007】ケミカルリサイクルを経済的に実施する方法として、特公昭46-15114号公報には、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応させる際にスクラップを添加し、解重合反応とエステル化反応を行った後、重縮合反応を行う方法が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応させる際にスクラップを添加する方法において、用途に応じた品質のポリエステルを得ることのできるスクラップ利用ポリエステルの製造法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するもので、その要旨は、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応させる際にスクラップポリエステルの添加し、解重合反応とエステル化反応を行った後、重縮合反応を行ってポリエステルの製造する方法において、スクラップポリエステルが含有する触媒化合物の種類又はリン化合物の濃度に応じて、重縮合触媒の種類を変えて重縮合反応を行うことを特徴とするスクラップ利用ポリエステルの製造法にある。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明の方法は、テレフタル酸とエチレングリコールとからPETを製造する際に適用されるが、少量の共重合成分を併用してもよい。共重合成分としては、イソフタル酸、無水フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、コハク酸等のジカルボン酸や1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール等のグリコールが挙げられる。

product from scrap where the thermal degradation advances, is a problem that can be used for only special application. Diluting scrap with virgin polymer, there is also a method which utilizes, but value of normal polymer it means to decrease.

[0006] On one hand, as description above there is not a problem, regarding the chemical recycling, but depolymerization of scrap and for refining starting material which recovers, there was a problem that becomes cost increase.

[0007] Scrap is added to occasion where esterification reaction it does terephthalic acid and ethyleneglycol in Japan Examined Patent Publication Sho 46-15114 disclosure as method which executes chemical recycling in the economical, after doing with depolymerization reaction and esterification reaction, method which does condensation polymerization is proposed.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention] This invention occasion where esterification reaction it does terephthalic acid and the ethyleneglycol, obtaining polyester of quality which responds to application in the method which adds scrap, is possible, it is something which tries to offer production method of scrap utilization polyester.

[0009]

[Means to Solve the Problems] As for this invention, Something which solves above-mentioned problem being, gist, adds scrap polyester to occasion where esterification reaction it does, the terephthalic acid and ethyleneglycol, after doing with depolymerization reaction and esterification reaction, doing the condensation polymerization, changing types of condensation catalyst according to catalyst compound types or the phosphorus compound concentration which scrap polyester contains in method which produces the polyester, designates that it does condensation polymerization as feature, there is a production method of scrap utilization polyester.

[0010]

[Embodiment of Invention] You explain in detail below, concerning this invention.

[0011] Method of this invention is applied, when producing PET from the terephthalic acid and ethyleneglycol, but it is possible to jointly use copolymer component of the trace. As copolymer component, you can list isophthalic acid, phthalic anhydride, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 5-sodium sulfo isophthalic acid, the adipic acid, succinic acid or other dicarboxylic acid and 1,4-butanediol and 1,3-propanediol or other glycol.

【0012】本発明において用いられるスクラップは、PET又はこれを主体とするポリエステルからなるもので、ポリエステルの製造時や成形時に発生する屑及び規格外製品、リサイクルのために回収した使用済の繊維、フィルム、ボトル等である。これらのスクラップは、機械的に粉碎したり、繊維のような嵩高な物については、加熱圧縮したり、一旦溶融してペレット化するなどして使用し易い形態にしておくことが望ましい。

【0013】本発明においては、まず、溶融状態のオリゴマー、すなわち、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及び/又はその低重合体の存在するエステル化反応缶にテレフタル酸とエチレングリコールとのモル比1/1.1~1/2.0程度のスラリーとスクラップとを供給し、温度220~260℃、圧力0.02~1.0MPaで、5~7時間エステル化反応を行い、重合度3~10程度のオリゴマーを得る。

【0014】スクラップは、固体状態で供給することもできるが、溶融状態で供給するとオリゴマーへの溶解や反応が円滑に進んで好ましい。スクラップの溶融には、剪断熱の発生を伴う1軸もしくは2軸の押出機又混練機を用い、温度270~300℃で、滞留時間が1~20分となる条件で行うことができる。これによりスクラップの熱劣化を抑制することができる。

【0015】スクラップの供給量は、スクラップの色調(熱劣化の度合い)に応じて調整することが望ましく、色調の良好なスクラップほど多量とすることができ、例えば、製造しようとするポリエステルと同等以上の色調を有するスクラップであれば、エステル化反応で得られる全オリゴマーの30重量%程度までとすることができる。

【0016】エステル化反応は、(連続)多段階で行うこともでき、その場合、スクラップは第1段目で添加することが望ましい。

【0017】エステル化反応で得られたオリゴマーは、重縮合反応器に移し、常法に従って、重縮合触媒を添加して重縮合反応を行ってポリエステルとする。なお、オリゴマーを重縮合反応器に導入する前に、必要に応じて濾過して異物を除去する。

【0018】本発明においては、スクラップが含有する触媒化合物の種類又はリン化合物の濃度に応じて、重縮合触媒の種類を変えて重縮合反応を行うことが必要である。

【0019】特に良好な色調と透明性の要求されるボトル用

【0012】Regarding to this invention, scrap which is used, PET or being something which consists of polyester which designates this as the main component, fiber of after use which recovers because when producing the polyester and when forming waste and non-standard product and recycle which occur, is film and bottle etc. These scrap pulverization doing in mechanical, hot compression doing concerning bulky ones like fiber, melting once pelletizing such as it does doing, it is desirable to make shape which it is easy to use.

【0013】Regarding to this invention, it supplies slurry and scrap of mole ratio 1/1.1 to 1/2.0 extent of the terephthalic acid and ethyleneglycol to esterification reaction can where first, oligomer of molten state, namely, bis(β-hydroxyethyl) terephthalate and/or low molecular weight polymer exists, with temperature 220 to 260 °C and pressure 0.02 to 1.0 MPa, does 5 to 7 hours esterification reaction, obtains the oligomer of degree of polymerization 3 to 10 extent.

【0014】Scrap can also supply with solid state, but when it supplies with the molten state, melting and reacting to oligomer advancing smoothly, it is desirable. With temperature 270 to 300 °C, it is desirable in melting scrap making use of the extruder and kneader of single shaft or dual shaft which accompany the occurrence of shearing heat, to do with condition where residence time becomes the 1 to 20 min. Because of this thermal degradation of scrap can be controlled.

【0015】If it is a scrap which possesses color of polyester and same or greater which as for supplied amount of scrap, about satisfactory scrap of color to adjust according to color (extent of thermal degradation) of scrap for example tries it will be desirable, it will be possible, to produce to make large amount, it can make to 30 weight % extent of total oligomer which is acquired with esterification reaction.

【0016】Esterification reaction can also do with (Continuation) multiple steps, in that case, as for the scrap it is desirable to add with first step.

【0017】Transporting oligomer which is acquired with esterification reaction, to polycondensation reactor, following to conventional method, adding condensation catalyst doing condensation polymerization, it makes the polyester. Furthermore, before introducing oligomer into polycondensation reactor, according to need filtering, it removes foreign matter.

【0018】Regarding to this invention, changing types of condensation catalyst according to the types of catalyst compound which scrap contains or concentration of the phosphorus compound, it is necessary to do condensation polymerization.

【0019】Especially when polyester for bottle where satisfactory c

のポリエステルを製造する場合には、ゲルマニウム以外の金属の化合物の含有量が金属原子として 10ppm以下のスクラップを使用し、重縮合触媒としてゲルマニウム化合物（二酸化ゲルマニウム）を使用して重縮合反応を行う。アンチモン化合物のようなゲルマニウム以外の金属の化合物を含有したスクラップを使用すると、その化合物が熱安定剤として添加されるリン化合物と反応して不溶性の異物を生成し、ポリエステルを着色させたり、異物がポリエステルの結晶化を促進して白化させて透明性を損なったりする。したがって、重縮合触媒としてゲルマニウム化合物を使用して製造したスクラップを用いる場合には、ゲルマニウム化合物を重縮合触媒として重縮合反応を行うことが好ましい。

【0020】一方、繊維や工業フィルム用のポリエステルは、重縮合触媒として、一般に、安価で、触媒活性の優れた三酸化アンチモンを使用して製造されている。三酸化アンチモンは、リン化合物と反応して不溶性の異物を生成するが、特に熔融粘度が低く、グリコール濃度の高いエステル化反応工程で三酸化アンチモンとリン化合物とが共存すると、異物の生成反応が起こりやすく、また、デッドスペース等に沈着して、粗大粒子を形成しやすく、フィルターの目詰まりを起こしたり、著しい場合は移送配管を閉塞させたりする。したがって、重縮合触媒として、アンチモン化合物（三酸化アンチモン）を使用して繊維や工業フィルム用のポリエステルの製造する場合には、リン化合物の含有量の少ないスクラップ、すなわち、リン化合物の含有量がリン原子として20ppm以下のスクラップを使用することが好ましい。

【0021】次に、本発明の方法の実施態様を図面を参照しながら説明する。図1において、1はエステル化反応器、2は反応物、3は攪拌機、4はスラリー供給配管、5は固形スクラップのホッパー、6は計量器、7は押出機、8はオリゴマー抜き出し配管、9はポンプ、10はフィルター、11は反応ガス排出配管を示す。

【0022】エステル化反応器1には、予め所定量のオリゴマーが投入され、加熱攪拌されている。テレフタル酸とエチレングリコールとのスラリーがスラリー供給配管4からエステル化反応器1に供給される。一方、粒状等の固形スクラップは、ホッパー5から計量器6で計量されて定量的に押出機7に供給され、熔融状態にされてエステル化反応器1に供給される。

【0023】エステル化反応器1へのスクラップの供給は、エステル化反応を開始してから行うこともできるが、解重合

olor and transparency are required is produced, content of compound of metal other than germanium you use scrap of 10 ppm or less as metal atom, using the germanium compound (germanium dioxide) as condensation catalyst, you do condensation polymerization. When scrap which contains compound of metal other than the germanium like antimony compound is used, compound reacting with phosphorus compound which is added as heat stabilizer it forms insoluble foreign matter, colors polyester, foreign matter promoting crystallization of polyester, whitening doing, it impairs the transparency. Therefore, as condensation catalyst, using germanium compound, when it uses scrap which it produces, it is desirable to do condensation polymerization, with germanium compound as the condensation catalyst.

[0020] On one hand, polyester for fiber and industry film is produced generally, with inexpensive, using antimony trioxide where catalytic activity is superior as condensation catalyst. antimony trioxide, reacting with phosphorus compound, forms insoluble foreign matter, but the especially melt viscosity is low, when when copresence do antimony trioxide and the phosphorus compound with esterification reaction step where glycol concentration is high, production reaction of foreign matter is easy to happen, in addition, precipitation doing in dead space etc, to form coarse particle is easy, plugging of filter happens, is considerable transport pipe plugging is done. Therefore, as condensation catalyst, using antimony compound (antimony trioxide), when it produces polyester for fiber and industry film, content of scrap and namely, phosphorus compound where content of phosphorus compound is little, it is desirable to use the scrap of 20 ppm or less as phosphorus atom.

[0021] Next, while referring to drawing, you explain embodiment of method of this invention. In Figure 1, as for 1 as for esterification reactor and 2 as for the reaction product and 3 as for mixer and 4 with slurry feed pipe, as for 5 with hopper of solid scrap, as for 6 as for the weighing apparatus and 7 as for extruder and 8 as for the oligomer removal pipe and 9 as for pump and 10 as for filter and 11 reactive gas drain pipe is shown.

[0022] Oligomer of predetermined amount is thrown by esterification reactor 1, beforehand, heating and stirring is done. slurry of terephthalic acid and ethyleneglycol from slurry feed pipe 4 is supplied to the esterification reactor 1. On one hand, particulate or other solid scrap, from hopper 5 weighing being done with the weighing apparatus 6, is supplied by extruder 7 to quantitative, is supplied to esterification reactor 1 to molten state.

[0023] After supply of scrap to esterification reactor 1 starting esterification reaction, it is possible also to do, but because 1

反応に1時間は必要とされるので、エステル化反応の開始前又は初期に行うことが望ましい。解重合反応は、エステル化反応と同時に進行するので、解重合反応工程を別途設ける必要はなく、常法に従って、上述のような条件でエステル化反応を行えばよい。

【0024】エステル化反応で得られたオリゴマーは、抜き出し配管8からポンプ9で抜き出され、フィルター10で濾過された後、重合工程に送られる。

【0025】

【実施例】次に、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、実施例においてポリエステル特性値は次のようにして測定した。

(a) 色調 (b 値)

スクラップを一旦溶融して、4mm×4mm×2mmの大きさのペレットに成形したものを試料とし、日本電色工業社製の300A型色差計を用いて測定した。b値は黄-青系の色相(十は黄味、一は青味)を表わし、ポリマーの色調として極端に小さくならない限りb値が小さいほど良好である。

(b) ジエチレングリコール成分含有量 (DEG 含量)

ポリエステルを水酸化カリウム水溶液で加熱分解した後、島津製作所製のGC-14B型ガスクロマトグラフを用いて測定した。

(c) 透明性 (ヘーズ)

ポリエステルを厚さ5mmの板状に成形した後、日本電色工業社製のNDH1001D P型濁度計を用いて測定した。

(d) 金属化合物及びリン化合物の含有量

ポリエステルを直径4cm、厚さ8mmの円板状に成形した後、リガク社製の蛍光X線スペクトロメーター3207を用いて測定した。

【0026】実施例1

回分式エステル化反応器に重合度5のオリゴマー1500kgを投入し、250℃で加熱攪拌しておいた。この反応器に、ゲルマニウム化合物をゲルマニウム原子として50ppm含有したPE

hour is needed in depolymerization reaction, as for start from stirring of esterification reaction it is desirable to do in the initial stage. Because it advances depolymerization reaction, simultaneously with esterification reaction, it is not necessary other way to provide, depolymerization reaction step follows to conventional method and it should have done esterification reaction with condition an above-mentioned way.

[0024] Oligomer which is acquired with esterification reaction is extracted from removal pipe 8 with pump 9, after being filtered with filter 10, is sent to the condensation polymerization step.

[0025]

[Working Example(s)] Next, listing execution example, you explain this invention concretely. property value of polyester measured furthermore, in Working Example the following way.

(A) Color tone (b value)

Melting scrap once, it designated those which formed in pellet of size of 4 mm x 4 mm x 2 mm as sample, it measured making use of the 300 A type color difference meter of Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DN 69-244-3708) supplied. If b value displays hue (yellowing, blueness) of yellow-blue system, does not become extremely small as color of polymer, when b value is small, it is satisfactory.

(B) Diethylene glycol component content (DEG content)

It measured polyester thermal decomposition after doing, making use of GC-14 B type gas chromatograph of Shimadzu Corporation make with potassium hydroxide aqueous solution.

(C) Transparency (haze)

Polyester after forming in sheet of thickness 5 mm, was measured making use of NDH1001D p-type turbidity meter of Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DN 69-244-3708) supplied.

(D) Content of metal compound and phosphorus compound

It measured polyester after forming in disk of diameter 4 cm and the thickness 8 mm, making use of fluorescence X-ray spectrometer 3207 of Rigaku Corp. (DN 69-054-9415) supplied.

[0026] Working Example 1

It threw oligomer 1500 kg of degree of polymerization 5 to batch system esterification reactor, heating and stirring did with the 250 °C. In this reactor, 50 ppm it supplied particulate

Tからなる使用済ボトルを粉碎した粒状スクラップ (b値 0.2、DEG含量1.6モル%) を押出機に供給し、285 °Cで、3分間かけて溶融したものを 600kg供給した後、テレフタル酸とエチレングリコールとのモル比 1/1.2 のスラリー1750kgを供給し、温度 250°C、圧力0.05MPa で、5時間エステル化反応を行い、3600kgのオリゴマーを得た。得られたオリゴマー2000kgを重縮合反応器に移送し、重縮合触媒として二酸化ゲルマニウム 300g、熱安定剤として正リン酸 400gを添加し、温度 285°Cで徐々に減圧し、最終的に13.3Paの減圧下で、3時間重縮合反応を行い、約2000kgのポリエステルを得た。得られたポリエステルは、b値 0.1、DEG含量 1.5モル%、ヘーズ 5.0であり、ボトル用として使用し得るものであった。

【0027】実施例2

スクラップとして、アンチモン化合物をアンチモン原子として 8ppm 含有したPETからなる粒状スクラップ (b値 0.6、DEG含量 1.9モル%) を使用した以外は、実施例1と同様にしてポリエステルを得た。得られたポリエステルは、b値 0.2、DEG含量 1.6モル%、ヘーズ 6.0であり、実施例1で得られたものよりは若干色調及び透明性が劣っていたが、ボトル用として使用し得るものであった。

【0028】実施例3

スクラップとして、アンチモン化合物をアンチモン原子として 200ppm 含有したPETを重縮合反応器から払い出してペレット化する際の初期放流物 (b値 3.2、DEG含量 1.6モル%) を用い、エステル化反応器へのスクラップの供給量を 250kg、スラリーの供給量を2200kgとし、重縮合触媒として三酸化アンチモン620g、熱安定剤としてトリエチルホスフェート 185gを添加した以外は、実施例1と同様にして、約2000kgのポリエステルを得た。得られたポリエステルは、b値 2.5、DEG含量 1.5モル%であり、繊維及び工業フィルム用として使用し得るものであった。

【0029】比較例1

スクラップとして、アンチモン化合物をアンチモン原子として 200ppm 含有したPETを使用した以外は、実施例2と同様にして、約2000kgのポリエステルを得た。得られたポリエステルは、b値 0.7、DEG含量 1.6モル%、ヘーズ15.0であり、透明性の悪いものであった。

scrap (b value 0.2 and DEG content 1.6 mole%) which thereafter use bottle which consists of PET which is contained pulverizing is done to extruder with germanium compound as germanium atom. 3 min applied with the 285 °C and, 600 kg after supplying those which are melted, its supplied slurry 1750 kg of mole ratio 1/1.2 of terephthalic acid and ethyleneglycol, with the temperature 250 °C and pressure 0.05 MPa, did 5 hours esterification reaction, acquired oligomer of 3600 kg. it transported oligomer 2000 kg which is acquired to polycondensation reactor, it added orthophosphoric acid 400g as germanium dioxide 300g and heat stabilizer as condensation catalyst, vacuum did gradually with temperature 285 °C, under vacuum of finally 13.3 Pa, did 3 hours condensation polymerization, acquired polyester of approximately 2000 kg polyester which is acquired, was b value 0.1, DEG content 1.5 mole% and the haze 5.0, was something which it can use as one for bottle.

[0027] Working Example 2

As scrap, with antimony compound as antimony atom 8 ppm other than using the particulate scrap (b value 0.6 and DEG content 1.9 mole%) which consists of PET which is contained, in the same way as Working Example 1 polyester was acquired. polyester which is acquired, was b value 0.2, DEG content 1.6 mole% and the haze 6.0, as for those which are acquired with Working Example 1 compared to somewhat color and transparency were inferior, but it was something which it can use as one for bottle.

[0028] Working Example 3

200 ppm extrusion doing PET which is contained from polycondensation reactor as scrap, with antimony compound as antimony atom, when pelletizing doing as the condensation catalyst supplied amount of scrap to esterification reactor it designated supplied amount of 250 kg and slurry as 2200 kg making use of initial stage release stream (b value 3.2 and DEG content 1.6 mole%), other than adding triethyl phosphate 185g as antimony trioxide 620g and heat stabilizer, it acquired polyester of approximately 2000 kg to similar to Working Example 1. polyester which is acquired, was b value 2.5 and DEG content 1.5 mole%, was something which it can use as fiber and one for industry film.

[0029] Comparative Example 1

As scrap, with antimony compound as antimony atom 200 ppm other than using the PET which is contained, polyester of approximately 2000 kg was acquired to similar to Working Example 2. polyester which is acquired, was b value 0.7, DEG content 1.6 mole% and the haze 15.0, was something where transparency is bad.

【0030】比較例2

スクラップとして、ゲルマニウム化合物をゲルマニウム原子として 200ppm 含有し、リン化合物をリン原子として15ppm 含有したPETを使用した以外は、実施例3と同様にして、約2000kgのポリエステルを得た。この際、オリゴマーを濾過するフィルターに詰まりが生じ、フィルターのエレメントの交換作業を必要とし、オリゴマーの移送が1時間中断した。得られたポリエステルは、b値 4.6、DEG含量 1.9モル%であり、色調の悪いものであった。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応させる際にスクラップを添加する方法において、用途に応じた品質のポリエステルの生産性良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の実施態様を示す概略説明図である。

【符号の説明】

- 1 エステル化反応器
- 4 スラリー供給配管
- 5 固形スクラップのホッパー
- 6 計量器
- 7 押出機
- 8 オリゴマー抜き出し配管
- 9 ポンプ
- 10 フィルター

[0030] Comparative Example 2

200 ppm it contained as scrap, with germanium compound as germanium atom, with the phosphorus compound as phosphorus atom 15 ppm other than using PET which is contained, it acquired polyester of approximately 2000 kg to similar to the Working Example 3. In this case, plugging occurred in filter which filters oligomer, the change operation of element of filter was needed, transport of oligomer discontinued 1 hour. polyester which is acquired, was b value 4.6 and DEG content 1.9 mole%, was something where color is bad.

[0031]

[Effects of the Invention] Polyester of quality which responds to application according to the invention, in method which adds scrap to occasion where the esterification reaction it does terephthalic acid and ethyleneglycol, can be produced, productivity well.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a conceptual explanatory diagram which shows embodiment of method of this invention.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1 esterification reactor
- 4 slurry feed pipe
- 5. hopper of solid scrap
- 6 weighing apparatus
- 7 extruder
- 8 oligomer removal pipe
- 9 pump
- 10 filter

【圖 1】

[Figure 1]

